

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

Invention: COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME

SEP 16 2005

I hereby certify that this JP 08-0305032 - 5 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

  
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-305032

(43)公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 3		G 0 3 F 7/11	5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-131096

(22)出願日 平成7年(1995)5月1日

(71)出願人 395000038

ヘキストインダストリー株式会社

東京都港区赤坂8-10-16

(72)発明者 岩田 豊

静岡県小笠郡大東町千浜3810 ヘキスト  
インダストリー株式会社内

(72)発明者 吉田 丈夫

静岡県小笠郡大東町千浜3810 ヘキスト  
インダストリー株式会社内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 反射防止コーティング用組成物

(57)【要約】

【目的】 フォトリソグラム膜上に良質の干渉防止膜を形成するための反射防止コーティング用組成物を提供する。

【構成】 パーフロロアルキルカルボン酸と、有機アミンと、ポリビニルピロリドンと水とを含有する反射防止コーティング用組成物。この組成物の使用によれば、難溶化層形成が低減され、及び屈折率の低い干渉防止膜が形成できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフロロアルキルカルボン酸、有機アミン、ポリビニルピロリドン及び水を含有することを特徴とする反射防止コーティング用組成物。

【請求項2】 前記パーフロロアルキルカルボン酸が一般式



で表わされる化合物であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項3】 前記有機アミンがアルカノールアミンであることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項4】 前記パーフロロアルキルカルボン酸が  $C_{17}F_{35}COOH$ 、前記有機アミンがモノエタノールアミンであることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項5】 前記ポリビニルピロリドンの分子量が1000～20000、好ましくは2000～10000であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項6】 前記ポリビニルピロリドンに含まれるビニルピロリドンモノマー量が100ppm以下であることを特徴とする請求項1又は5記載の反射防止コーティング用組成物。

【請求項7】 前記パーフロロアルキルカルボン酸とポリビニルピロリドンとの割合は、ポリビニルピロリドン1重量部に対してパーフロロアルキルカルボン酸4～8重量部であることを特徴とする請求項1記載の反射防止コーティング用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は反射防止コーティング用組成物に関し、詳しくは、フォトレジストを用いフォトリソグラフィ技術によりパターン形成を行なう際に、フォトレジスト膜内において基板からの反射光と干渉することによりもたらされるパターン寸法精度の低下（パターン寸法幅の変動）を防止するための干渉防止膜をフォトレジスト膜上に形成するための反射防止コーティング用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体素子の製造は、一般にシリコンウエハーなどの基板上にフォトレジスト膜を形成し、これに活性光線を選択的に照射した後、現像処理を行ない基板上にフォトレジストのパターンを形成するリソグラフィ技術が応用されている。

【0003】 ところで、先に触れたように、フォトレジスト膜に活性光線を選択的に照射した場合に、干渉作用のためパターン寸法幅が変動してくることが知られている。このため、前記のパターン寸法幅の変動をできるだけ小さくするための検討が随所でなされている。その幾

つかをあげると（1）特開平5-188598号、（2）特開平6-148896号などが例示できる。

【0004】 前記（1）は、フォトレジスト膜上に形成される反射防止コーティング用組成物であって、水溶性ポリマーバインダーと水溶性フルオロカーボン化合物（パーフロロカルボン酸、パーフロロスルホン酸の4級アンモニウム塩など）により構成されるものが開示されている。また、この組成物により屈折率が1.401の透明膜が得られ、実際にフォトリソグラフィ工程に適用すると、反射防止コーティング膜がない場合に比較して、フォトレジスト膜厚変動による感度のバラツキが低減するとしている。そして、この感度のバラツキはレジスト膜中での光の多重干渉効果によるものであり、反射防止膜の理想的な屈折率は

$$\sqrt{N_{\text{resist}}} = 1.28 \sim 1.30$$

であるとしている。

【0005】 また、前記（2）には水溶性膜形成成分とフッ素系界面活性剤とを含有したレジスト用塗布液、またその塗布液からなる干渉防止膜をレジスト表面に設けることによって、パターン寸法精度のすぐれたレジストパターンを形成するというものである。ここでの水溶性膜形成成分としては分子中に水酸基を有しない水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体やポリビニルピロリドンなどであり、一方、フッ素系界面活性剤としては、パーフロロカルボン酸、パーフロロスルホン酸又は各々の四級アンモニウム塩が例示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、前記（1）では、反射防止膜をレジスト上に形成すると現像後のレジストパターン上層部に現像残り（不溶化層）が発生することがある。この現象はレジスト成分であるノボラック樹脂とナフトキノアジド化合物が四級アンモニウム塩の存在によって相互作用を起こし表面部分が現像液に不溶性となるためと思われる。また、理想的な屈折率にはまだほど遠いのが実状である。更に、前記（2）では  $R_1COOH$  のみでは水に不溶（塩基が存在してはじめて溶解する）であり、 $R_1COOM$ 、 $R_1SO_3M$ （ $M$ は四級アンモニウム化合物である）の場合はレジスト表面に難溶化層を形成してしまうという欠点がある。

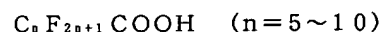
【0007】 本発明の目的は上記のような欠点を解消し、フォトレジスト膜上に良質の干渉防止膜を形成するための反射防止コーティング用組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは反射防止コーティング液についていろいろな角度から検討してきた結果、パーフロロアルキルカルボン酸と、有機アミンと、ポリビニルピロリドンと、水とを組合わせたコーティング用組成物を用いれば、フォトレジストパターン上

に難溶化層とはならない良質の反射防止層が形成でき、更には、より理想値に近い屈折率が得られ、レジスト膜厚変動による感度（寸法のバラツキ）が低減できることを見出した。本発明はこれに基づいてなされたものである。

【0009】本発明によれば、(1) パーフロロアルキルカルボン酸、有機アミン、ポリビニルピロリドン及び水を含むことを特徴とする反射防止コーティング用組成物、(2) 前記(1)において、パーフロロアルキルカルボン酸が一般式



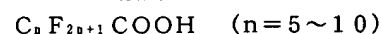
で表わされる化合物であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物、(3) 前記(1)において、有機アミンがアルカノールアミンであることを特徴とする反射防止コーティング用組成物、が提供される。

【0010】また本発明によれば、(4) 前記(1)において、パーフロロアルキルカルボン酸が  $C_7F_{15}COOH$ 、前記有機アミンがモノエタノールアミンであることを特徴とする反射防止コーティング用組成物が提供される。

【0011】また本発明によれば、(5) 前記(1)において、ポリビニルピロリドンの分子量が1000~20000、好ましくは2000~10000であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物、(6) 前記(1)又は(5)において、ポリビニルピロリドンに含まれるビニルピロリドンモノマー量が100ppm以下であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物、が提供される。

【0012】更に、本発明によれば、(7) 前記(1)において、パーフロロアルキルカルボン酸とポリビニルピロリドンとの割合は、ポリビニルピロリドン1重量部に対してパーフロロアルキルカルボン酸が4~8重量部であることを特徴とする反射防止コーティング用組成物が提供される。

【0013】以下、本発明をさらに詳細に説明する。本発明で用いられるパーフルオロアルキルカルボン酸は好ましくは一般式



で表わされるもので、中でも特に  $C_7F_{15}COOH$  の使用が特に好ましい。このパーフロロアルキルカルボン酸は活性剤として用いられ、水に不溶であるが、塩基性物質が共存していると溶解する性質がある。

【0014】ポリビニルピロリドンは水溶性ポリマーバインダーとして用いられる。一般的な水溶性ポリマーバインダーにおける必要な特性としては(i) スピン塗布時の塗膜性能がよいこと、(ii) フッ素系界面活性剤との相溶性がよいこと、(iii) 高温ベーク処理(150~160℃程度)後の水への溶解性が良いこと、(iv) 2300nmの波長の光に対する吸収をもたないこと、(v) 屈折率が低いこと、などがあげられる。

【0015】これらの中で、前記(ii)、(iii)では低分子量( $M_w=1000\sim 20000$ )のポリビニルピロリドンが良好である。更に(ii)に関しては、水溶性ポリマーとして例えばPAA(ポリアクリル酸)を用いられた場合、このポリマーと活性剤(パーフロロアルキルカルボン酸)との重量比が1:2.5よりも活性剤の量が多くなると塗膜中に析出物が認められるようになる(図2)のに対して、PAAの代りにポリビニルピロリドンが用いられた場合には、その比は1:8くらいまで均質な塗膜が得られるようになる(図1)。

【0016】本発明で用いられるポリビニルピロリドンは好ましくは分子量1000~20000、更に好ましくは2000~10000のものである。分子量が1000より小さいと安定な膜質が得られ難く、2000より大きいとスピンコート時の糸引きや塗膜不良となる傾向がみられる。パーフロロアルキルカルボン酸(活性剤)/ポリビニルピロリドン比と屈折率との関係は図1のように測定され、活性剤の占める割合が大きいほど屈折率は低くなるため有利である。

【0017】前述のとおり、パーフロロアルキルカルボン酸は塩基性物質の共存下で溶解するが、本発明で用いられる塩基性物質は有機アミンであり、中でもアルカノールアミン、特にモノエタノールアミンの使用が望ましい。従って、本発明では、パーフロロアルキルカルボン酸、ポリビニルピロリドン、有機アミン及び水の組合わせによって、より低い屈折率が得られ、また、レジスト上で難溶化層の形成が起らない。パーフロロアルキルカルボン酸と有機アミンとは任意の組成比が採用できる。水についても同様である。水は望ましくは純水(イオン交換水)が用いられる。

【0018】

【実施例】次に実施例、比較例をあげて本発明を具体的に説明する。

【0019】実施例1

ピーカーにイオン交換水163gと2-アミノエタノール2.5gを入れて均一になるまで攪拌する。これに分子量3,000のポリビニルピロリドン3.0g及びパーフロロカルボン酸(商品名 FC-26/3M社製、又はEF-201/トーケムプロダクツ社製)5.4gを加えて溶解したものを濾過してサンプルとする。同様にして、パーフロロカルボン酸の添加量を変えたサンプルを準備する。それぞれのサンプルはシリコンウェハー上でその膜厚が650Åになるように調整されているものである。

【0020】準備したサンプルをそれぞれシリコンウェハー上に塗布し、この塗布した膜を顕微鏡で観察するとともにエリプリーメーター(ルドルフ社製 AEL-4)にて膜厚及び屈折率を測定する。

【0021】次いで、シリコン基板上にポジ型ホトレジストAZ-7700を膜厚がおよそ1μmになるように

スピン塗布する。続いて、このレジスト膜上に前記にて作製したサンプルをスピン塗布し、ホットプレート上で90℃、90秒間のベーキングを行なった。その後で1線ステーパーにてパターン露光を行ない、更に120℃で90秒間のPEB処理を行なった。最後にTMAH（テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド）2.38%水溶液を使用して現像を行なった後、SEMにてレジストパターン表面を観察した。レジストパターン上の難溶化層の状態は、本サンプルを塗布していないレジストパターンと比較して判断した。各サンプルの屈折率

は図1に示した。

【0022】顕微鏡による観察の結果、ポリビニルピロ\*

ポリビニルピロリドン（分子量：3000）	3.0g
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	18.0g
2-アミノエタノール	2.5g
イオン交換水	400g

からなる反射防止コーティング用組成物を調製した。このものの屈折率は1.37であった。また、上記組成においてポリビニルピロリドンの分子量を変えたサンプルでは、

- 1) Mw: 3000 塗布膜良好、
  - 2) Mw: 9000 塗布膜良好、
  - 3) Mw: 45000 塗布ムラが発生し易い、
- の結果が得られた。

【0024】実施例3

実施例2の組成においてポリビニルピロリドンの分子量※

ポリアクリル酸	3.0g
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	5.4g
テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（5%水溶液）	24.0g
イオン交換水	160.0g

からなる反射防止コーティング用組成物を調製した。このものの屈折率は1.41であり、レジスト表面で難溶★

ポリアクリル酸	3.0g
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	5.4g
2-アミノエタノール	1.5g
イオン交換水	160.0g

からなる反射防止コーティング用組成物を調製した。このものの屈折率は1.43であり、レジスト表面で難溶化層が形成は起らないが、屈折率の上昇してしまうが認☆

ポリアクリル酸	3.0g
C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> COOH	5.4~30.0g
2-アミノエタノール	1.5g
イオン交換水	適宜

からなる反射防止コーティング用組成物を調製した。このものの屈折率は図2に破線で示したように、フッ素系活性剤の増量と共に屈折率が低下するが、膜中に多量の

ポリアクリル酸	3.0g
C <sub>8</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H	5.4~30.0g
2-アミノエタノール	2.5g
イオン交換水	適宜

\*リドン1（重量比）に対してパーフロロカルボン酸が8くらいまでは均質な膜が得られたが、パーフロロカルボン酸の添加量を更に増やすと膜中に結晶化物様の物が発生した。また、レジスト上に塗布してパターンニングしたもののSEM観察の結果、いずれのサンプルについても、膜残りの様な現象も認められず、レジスト表面の難溶化層の発生もなく、レジストのみのパターン形成時と同様なディフェクトのないきれいなパターンが形成された。（以下、実施例及び比較例を実施例1と同様の操作で行なった。）

【0023】実施例2

※が9000のものを使用したところ、フッ素系活性剤が有利であった。

【0025】実施例4

- 20 有機アミンとフッ素系活性剤の組合せによる塩の水溶性を調べたところ、アルキルアミン、芳香族アミン、エタノールアミン、水の中ではエタノールアミンが良好で、中でも2-アミノエタノールは屈折率への影響が少なく良好であった。

【0026】比較例1

★化層を形成した。

【0027】比較例2

☆められた。

【0028】比較例3

粒子が発生している。なお、レジスト表面での難溶化層の形成は起こらなかった。

【0029】比較例4

7

からなる反射防止コーティング用組成物を調製した。このものの屈折率は図2に実線で示したように、フッ素系活性剤の増量と共に屈折率が低下するが、膜中に多量の\*

ポリビニルピロリドン (分子量: 3000)

$C_7F_{15}COOH$

アンモニア水 (30wt%)

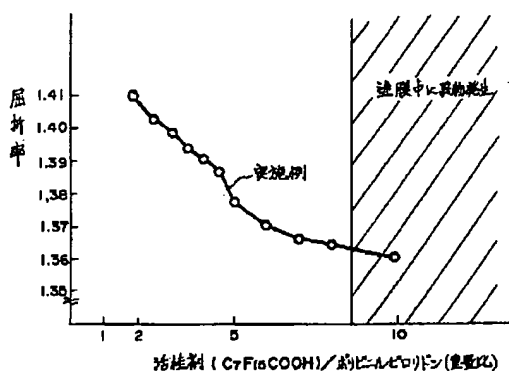
イオン交換水

からなる反射防止コーティング用組成物を調製した。このものの屈折率は1.362であったが、レジスト表面での難溶化層の形成が確認された。

【0031】

【発明の効果】本発明によれば、難溶化層形成が低減され、及び屈折率の低い反射防止コーティング用組成物が得られる。

【図1】



8

\*粒子が発生している。なお、レジスト表面での難溶化層の形成は起こらなかった。

【0030】比較例5

3.0g

18.0g

2.1g

400.0g

【図面の簡単な説明】

【図1】活性剤（パーフロロアルキルカルボン酸）とポリビニルピロリドンとの混合割合と、屈折率との関係を表わしたグラフ。

【図2】活性剤（カルボン酸系のフッ素化合物又はスルホン酸系のフッ素化合物）とポリアクリル酸との混合割合と、屈折率との関係を表わしたグラフ。

【図2】

